

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-017815

(43)Date of publication of application : 19.01.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/26

H01L 21/306

(21)Application number : 06-171648

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

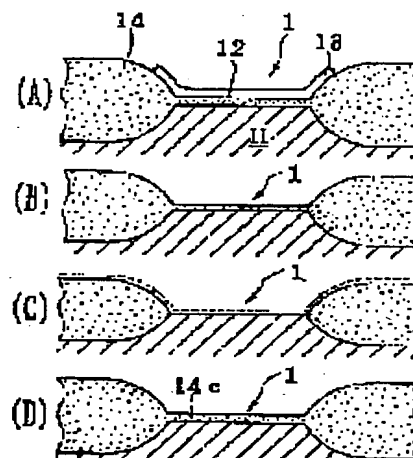
(22)Date of filing : 30.06.1994

(72)Inventor : KAGEYAMA MOKUJI
MIYASHITA MORIYA(54) METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHODS FOR
TREATING, ANALYZING, AND MANUFACTURING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent gate oxide film formed after forming field oxide film from being thinned by forming an oxide film by oxidizing a specific region on the substrate surface, applying ultraviolet rays while allowing a solution containing fluorine to contact the substrate surface, and etching the oxide film and the substrate with nearly equal rates.

CONSTITUTION: Field oxide films 14 are formed at the left and right of Si substrate 1 and a thin pad oxide film 12 for connecting them is formed. Then, the surface part of the field oxide films 14 and the pad oxide film 12 are removed. Then, the field oxide films 14 are placed in oxygen atmosphere, ultraviolet rays are applied to them, at the same time 0.05%HF is applied over the substrate 1, thus completely etching the field oxide film 14 and the pad oxide film 12 and hence etching the Si substrate 1 as an exposed ground at nearly an equal rate as that of the field oxide films 14 due to the synergistic effect of 0.05%HF and ultraviolet rays and hence preventing thinning of a gate oxide film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-17815

(43)公開日 平成8年(1996)1月19日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/316

21/26

21/306

8418-4M

H 0 1 L 21/ 94

A

21/ 26

L

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-171648

(22)出願日

平成6年(1994)6月30日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 影 山 もくじ

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝堀川町工場内

(72)発明者 宮 下 守 也

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝堀川町工場内

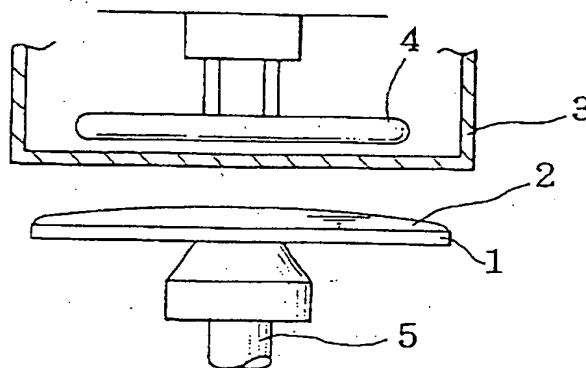
(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 半導体デバイスの製造方法、半導体基板の処理方法、分析方法及び製造方法

(57)【要約】

【目的】 ゲート酸化膜の部分的薄膜化の防止、良好な状態での半導体基板（ウェーハ）のエッチング（処理）と表面の分析並びに金属不純物の低減化。

【構成】 第1発明においては、F含有水溶液を基板に接触させつつ紫外線が照射されるので、酸化膜と半導体基板とが同等のエッチング速度で制御性良く、平坦性を失うことなくエッチングされ、第2発明においては、半導体ウェーハは、酸性水溶液に曝された状態で紫外線が照射され、これによりエッチングされ、表面のラフネスを劣化させることなく表面金属汚染とパーティクルが除去され、このエッチングに使われた酸性水溶液の元素分析により、半導体ウェーハの最表面層内の不純物元素は高精度に分析され、第3発明においては、紫外線の照射により発生するキールに多結晶シリコン中の金属が電子を供給して再結合させ、自らはイオンとなって水溶液中に流出する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板の表面の特定の領域を酸化して酸化膜を形成する第1の工程と、

この第1の工程の後に、少なくとも弗素を含む水溶液を前記半導体基板の表面に接触させつつ紫外線を照射して、前記酸化膜及び半導体基板をほぼ等しい速度でエッチングする第2の工程と、

を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【請求項2】前記第2の工程は、酸素雰囲気中で行われる、請求項1の方法。

【請求項3】前記水溶液は弗酸の水溶液である、請求項1又は2の方法。

【請求項4】前記第1の工程では、前記酸化膜として、LOCOS法により素子分離のフィールド酸化膜を形成し、

前記第2の工程では、前記半導体基板の表面への前記水溶液の塗布と前記半導体基板の前記水溶液中への浸漬とのいずれかが行われる、請求項1～3の1つに記載の方法。

【請求項5】半導体ウェーハを酸性水溶液に曝す第1工程と、

その状態で紫外線を照射することにより、この半導体ウェーハをエッチングする第2工程と、

を有する半導体基板の処理方法。

【請求項6】前記第1工程前に弗酸によりArガス雰囲気中でSi露出部の自然酸化膜を除去し、前記酸性水溶液として塩酸、弗酸及びそれらの混合液のうちの1つを用いる、請求項5の方法。

【請求項7】請求項5で用いたエッチング処理後の前記酸性水溶液を分析することにより、前記半導体ウェーハの最表面層の金属不純物の分析を行うことを特徴とする、半導体基板の分析方法。

【請求項8】酸性水溶液中に粒状とした多結晶シリコンを浸漬し、その状態の多結晶シリコンに紫外線を照射することにより、前記多結晶シリコン中の金属不純物を低減させる、半導体基板の製造方法。

【請求項9】前記酸性水溶液として水及び弗酸水溶液のいずれかを用い、前記紫外線ランプとして低圧水銀灯を用いた、請求項8の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体デバイスの製造方法、半導体基板の処理方法、分析方法及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

第1の従来技術

一般に、半導体デバイスの製造において、微細加工が重要な工程である。その際、素子間を電気的に分離することにより所望の特性を得ている。そのため、従来よりL

OCOS法と呼ばれる局所的な基板の酸化方法により、素子間の電気的な分離が行われてきた。LOCOS法によって、素子間の電気的分離を行わせるために、図4からわかるように、水素燃焼酸化等を用いて局所的に厚い酸化膜（フィールド酸化膜）14を形成している。

【0003】より詳しくは、図4（A）からわかるように、Si基板11上にpad酸化膜12を形成し、その上の素子形成予定領域に対応する部分に酸化に対するマスクとしての窒化膜13を形成する。

10 【0004】この後、同図（B）からわかるように、水素燃焼酸化等を用いて局所的に酸化膜104を形成する。

【0005】この後、同図（C）からわかるように、中央部分の窒化膜13及び薄い酸化膜（pad酸化膜）12をエッチングする。

【0006】この後、同図（D）からわかるように、全体的に再び酸化し、図中左右のフィールド酸化膜104を形成する。

20 【0007】上述したところからわかるように、フィールド酸化膜104の形成による素子分離により、フィールド酸化膜104に囲まれた素子領域が形成される。その素子領域にMOSトランジスタやMOSキャパシタ等が形成される。しかしながら、デバイスの高集積化・微細化に伴ない、要求されるデバイスの電気的特性が厳しくなり、これにつれて、LOCOS法にも種々の不具合が生じてきている。そのひとつがバースピークである。バースピークとは、LOCOS法によるフィールド酸化膜の選択酸化の際に、酸化マスクとして用いる窒化膜13の下に酸素が侵入することにより、図4（A）、

30 （B）からわかるように、断面形状が素子領域を挟んで向い合うように伸びる鳥のくちばし状の酸化膜部分という。この状態で、同図（B）、（C）からわかるように、ゲート酸化膜14Aの形成工程に進むため、ゲート酸化の前処理工程としての、素子領域上の比較的薄い酸化膜12Aのエッチング処理で、その酸化膜12Aを完全に除去するよう、処理時間にマージンを見込んでいる。このため、同図（C）からわかるように、フィールド酸化膜14もわずかながらエッチングされてしまい、素子領域端部に角11Aができ、平坦性がわるくなる。そのため、その後にゲート酸化膜14Aを形成しても、その角部分に起因して、その部分のゲート酸化時の酸化速度が他の部分に比べて遅いため、局所的な薄膜化（thinning）が生じ、つまり薄い部分14Bが生じ、ゲート酸化膜14Aの破壊の起点となり易い。

【0008】第2の従来技術

紫外線を用いた半導体ウェーハの処理方法はいくつか考えられている。その多くは、紫外線により、水中の酸素もしくは空気中の酸素から、オゾンもしくは活性酸素を生成させて、生成したオゾンの著しい酸化力で半導体ウェーハ表面の有機物の除去しようとするいわゆるオゾン

酸化方法である。

【0009】オゾン酸化以外の紫外線の利用方法としてのドライ洗浄では、種々の反応性ガスのラジカル化などが挙げられる。湿式洗浄では、上述のオゾン酸化の他に、無機物質の除去など、抽象的な表現の結果にとどまっている。

【0010】また、半導体ウェーハの洗浄という観点からみれば、重要なパラメータは、金属汚染とパーティクルである。通常のプロセスでは、外部からの多量の汚染がないため、有機物の除去はレジストの除去に限られている。従来より、湿式の洗浄が多用されているが、アルカリ洗浄では半導体ウェーハ表面をエッチングできるためにパーティクルの除去には有効であるものの、金属の吸着やラフネスの劣化を抑えることが難しい。反対に、酸洗浄では、金属汚染の除去には有効であるものの、半導体ウェーハ表面をエッチングすることができないために、パーティクルの除去に不向きである。よって、一般的に、これらのアルカリ洗浄や酸洗浄を組み合わせることが多く、経済的にも最適な洗浄法とはいえない。

【0011】一方、半導体ウェーハの金属不純物分析技術は、表面分析やバルクの分析に関して、種々の高感度な手法が開発されてきている。表面分析では、例えば、全反射蛍光X線分析やVPD (Vapor Phase Decomposition method) / AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) [気相分解原子吸光分光分析法] などが特に高感度な分析として有効である。また、バルクの分析では、半導体の表層を弗酸と硝酸の混合液 (弗硝酸) によりエッチングし、そのエッチング液を加熱濃縮してAASで分析する方法、もしくは半導体片を全量弗硝酸溶液にて溶かしてAAS (フレイムレス原子吸光分光分析) もしくはICP (Induction Coupled Plasma) / MS (Mass Spectroscopy) [誘導結合プラズマ質量分析法] 等で分析する方法が行われている。

【0012】しかしながら、実際の半導体ウェーハ中の金属不純物の分布は、分析直前の熱工程等により著しく異なり、多くの場合、最表面に最も多く、バルク中心に向かうに従って漸減する傾向が強い。場合によってはバルク中心付近の結晶欠陥部に金属不純物がトラップ・析出され、これによってその金属不純物の深さ方向の分布は大きく異なってくる。即ち、上述の半導体表層のエッチングによる分析がこのような分布を知る上で重要になってくる。一般的に、弗硝酸系のエッチャントでエッチングするため、上記半導体表層分析には比較的高濃度の酸を必要とする。また、反応性が高いため、半導体ウェーハに接触した直後より反応が始まる。このため、どうしてもエッチングむらが生じやすく、さらに薬液自身の高純度化が必須となる。特に、10nm程度の最表層を分析しようとした場合には、上記薬液自身の純度やエッチングむらが分析値に大きな影響を与える。

【0013】第3の従来技術

MOS型半導体基板として用いられるシリコン単結晶ウェーハは、多結晶シリコンを石英るつぼ内で溶解し、CZ法といわれる引上げ方法によって単結晶インゴットを製造し、ウェーハ状に切り出すことで作られる。原料となる多結晶シリコンは、硅岩を還元して固体シリコンとしたものを更に数段階精製することによって作られる。この多結晶シリコンは、単結晶シリコン引上げの原料として石英るつぼに入れて溶解される。この多結晶シリコンは、石英るつぼに入れられる前に、多結晶シリコン表面の不純物を取り除くため、酸と硝酸の混合液により表面を1~5μmエッチングされる。

【0014】従来技術で用いられている多結晶シリコンは非常に純度の高いものである。しかし、一般に、それから作られたシリコンウェーハにはデバイス特性を劣化させるだけの金属不純物が存在する。シリコンウェーハを酸と硝酸の混合液で溶解し、その溶解液をフレイムレス原子吸光法で分析した結果、Feが 1.0^{10} atoms / cm^3 、Alが 1.0^{11} atoms / cm^3 存在することがわかった。前述のように、多結晶シリコン表面の不純物は取り除くことができるため、多結晶シリコン中に含まれている金属不純物は実際上取り除くことができない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、従来は、ゲート酸化膜に薄い部分ができて、その破壊の起点となり易いという難点があった。さらに、半導体ウェーハの洗浄を簡単に行うのが困難であり、且つ、半導体ウェーハの金属不純物の分析を的確に行うのが困難であった。さらに、多結晶シリコン表面の不純物は除去できるものの、多結晶シリコン中の金属不純物の除去は困難であった。

【0016】本発明は、上記多種の観点に鑑みてなされたもので、その目的は、フィールド酸化膜形成後に形成されるゲート酸化膜の薄膜化を防ぐこと、半導体ウェーハの表面の金属汚染を防ぎつつ且つ表面のラフネスの劣化を防ぎつつそのウェーハを処理すると共に表面の分析を行うこと及びウェーハ中の金属不純物を低減することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】 第1の発明は、半導体基板の表面の特定の領域を酸化して酸化膜を形成する第1の工程と、この第1の工程の後に、少なくとも弗素を含む水溶液を前記半導体基板の表面に接触させつつ紫外線を照射して、前記酸化膜及び半導体基板をほぼ等しい速度でエッチングする第2の工程と、を備えるものとして構成される。

【0018】第2の発明は、半導体ウェーハに酸性水溶液を曝す第1工程と、その状態で紫外線を照射することにより、この半導体ウェーハをエッチングする第2工程を有するものとして構成される。

【0019】第3の発明は、酸性水溶液中に粒状とした

多結晶シリコンを浸漬し、その状態の多結晶シリコンに紫外線を照射することにより、前記多結晶シリコン中の金属不純物を低減させるものとして構成される。

【0020】

【作用】第1発明においては、F含有水溶液を基板に接触させつつ紫外線が照射されるので、酸化膜と半導体基板とが同等のエッチング速度で制御性良く、平坦性を失うことなくエッチングされる。

【0021】第2発明においては、半導体ウェーハは、酸性水溶液に曝された状態で紫外線が照射され、これによりエッチングされ、表面のラフネスを劣化させることなく表面金属汚染とパーティクルが除去され、このエッチングに使われた酸性水溶液の元素分析により、半導体ウェーハの最表面層内の不純物元素は高精度に分析される。

【0022】第3発明においては、紫外線の照射により発生するホールに多結晶シリコン中の金属が電子を供給して再結合させ、自らはイオンとなって水溶液中に流出する。

【0023】

【実施例】

第1発明の実施例

第1発明は、概略的には次のように説明される。即ち、LOCOS法によりフィールド酸化膜を形成して素子分離させた後の工程であって、ゲート酸化膜を形成する工程の前の工程としての、素子領域の既存酸化膜をエッチングする工程において、F含有水溶液を塗布あるいは同水溶液に基板を浸漬し、その状態で紫外線を照射することにより、その後のゲート酸化膜の薄膜化を防ぐようにした。

【0024】以下、第1発明の一実施例を図1～図3を参照して説明する。

【0025】図1は本実施例で用いた枚葉式の紫外線処理装置を示す側面図である。この装置は、基板支持ステージ5を有し、このステージ5上に、表面に水溶液2を塗布したSi基板1を支持している。このSi基板1と対向する位置に、サファイア製ランプカバー3を介して、紫外線ランプ4が設けられている。

【0026】このような構造の装置を用いて、図2

(A)～(D)に示すプロセスによりMOSキャパシタを製造した。図2と図4は(C)工程以外は同時に処理を行う処理である。つまり、図2と図4とは(C)工程以外は同じである。図2(B)のステップで得たSi基板1(図1)を、図1に示す装置を用いて、図2(C)のステップで処理して同図(D)のSi基板1とする。即ち、図2(B)に示されたSi基板1は、図中左右にフィールド酸化膜14、14が形成されていると共に、それらをつなぐ薄いpad酸化膜12が形成されている。このような基板1は、次のステップで、破線で示す、フィールド酸化膜14、14の表層部分14A、1

4Aとpad酸化膜12が除去されて、同図(C)に示すようになる。この図(C)における処理は次のようにして行われる。即ち、図1に示す装置に基板1を搬入し、酸素雰囲気中に置いた状態とする。この後、紫外線を照射するとともに、0.05%HF2を上記基板1に塗布する。0.05%HF水溶液2は基板1上に表面張力により、約2～4μm厚さに塗布される。この状態で10分間以上保持する。これにより、pad酸化膜11とフィールド酸化膜14が塗布液である0.05%HF2によりエッチングされるとともに、pad酸化膜12が完全にエッチングされ、これにより露出した下地としてのSi基板1も0.05%HF2と紫外線との相乗効果により、酸化膜とほぼ同等の速度でエッチングされる。

【0027】上記処理後にSi基板1を同装置内で水洗した後搬出する。このようにして製造されたSi基板1は、フィールド酸化膜14と露出したSi基板1の表面との境界は、図4(C)のときのような角部11Aを有しない、図2(C)のような形状を維持している。従って、その後にゲート酸化膜14Cを形成しても、角部11Aを有しないために、その酸化膜14Cは薄い部分は有しない。

【0028】このようにして作ったMOSキャパシタのゲート酸化膜の絶縁耐圧測定を用い、酸化膜の破壊箇所を従来の方法で作ったMOSキャパシタのそれと比較した。その結果を図3に示す。図3(A)は従来方法によるMOSキャパシタ、(B)は本発明によるものである。従来の方法で作ったMOSキャパシタ(A)は、図中X印に示した酸化膜の破壊箇所が、酸化膜のエッジ部分に集中している。一方、本方法で作ったMOSキャパシタ(B)の酸化膜の破壊箇所は、エッジ部分に集中している結果となった。また、破壊に至る耐圧の値も従来例(A)よりも高かった。これは、ゲート酸化膜のエッジ部分に従来なら形成されてしまう薄膜部分が生じないためと考えられる。これは、紫外線とHF水溶液とを用いてエッチングを行うと、酸化膜とSi基板のそれぞれのエッチング速度がほぼ同じとなり、選択比が低くなるからである。

【0029】なお、本装置での処理には、80mW/cm²の出力をもつ低圧水銀灯を紫外線ランプ4として、Si基板1より2cm離れた状態で用いた。装置内雰囲気を酸素に置換して処理を行ったのは、雰囲気ガスがアルゴンガスの場合よりも紫外線によるエッチング処理後の素子領域の平坦度が良かったためであり、アルゴン雰囲気でも同様なエッチングが可能である。

【0030】つまり、Si基板1のエッチングは、水溶液中の溶存酸素の紫外線によるオゾン化ではなく、Siの光励起によるキャリアに起因するSiのアノード溶解が生じていると思われる。よって、光源としては、より出力の高いものが望ましい。塗布する水溶液2としては、シリコン酸化膜をエッチングできるものを用いねば

ならないが、そのエッチング速度は紫外線による下地としてのSiのエッチング速度に等しいことが望ましい(表1参照)。よって、本実施例においては薬液として0.05%の弗酸水溶液を用いたが、塗布液2としては

表 1 SiとSiO₂のエッチング速度

塗布液のHF濃度	Si	SiO ₂	比(Si/SiO ₂)	2
0.05%	0.3nm/min	0.2nm/min	1.5	2
0.5%	1.0nm/min	5nm/min	0.2	

当然のことながら、紫外線照射時の薬液の供給は上記塗布以外方法、例えば浅い容器中へ基板を浸漬するといった方法でも良く、また紫外線照射中に液を供給し続けたり、基板を回転させたりしても良い。

【0032】なお、SiO₂(シリコン酸化膜)とSiを紫外線等の光を用いて同様にエッチングする手段として弗硝酸(HFとHNO₃の混合水溶液)を用いることが挙げられる。しかしながら、この弗硝酸を用いると、本発明者らの実験では、平坦度が劣化すること及びエッチングの制御性が劣ることがわかった。これに対し、実施例で述べた紫外線を用いる方法によれば、少なくともSiのエッチングに関しては紫外線光源のオン/オフもしくはその光源の遮蔽により十分に制御でき、且つ、エッチングむらも基板の回転により抑制することができた。

【0033】第1発明の実施例によれば、従来と同様な弗酸等のF含有水溶液を基板に接触させつつ、紫外線を照射することで、酸化膜と基板とを同時に同等のエッチング速度で制御よく、平坦性を失うことなくエッチングできる。このため、LOCOS法により素子分離した後のゲート酸化膜形成直前の前処理に適用すれば、フィールド酸化膜エッジでのフィールド酸化膜のオーバーエッチングによる素子領域エッジの角部の形成と、それによるゲート酸化膜の薄膜化を抑制することができる。

【0034】第2発明の実施例

第2発明は、概略的には、以下の通りである。即ち、酸性水溶液を半導体ウェーハ上に塗布し、その状態でこの半導体ウェーハに紫外線を照射し、それにより半導体ウェーハをエッチングする。さらに、上記処理後の酸性水溶液を分析することにより、半導体ウェーハ最表面層の金属不純物を分析する。

【0035】以下、第2発明の一実施例を図10～図14を参照しつつ説明する。

【0036】評価に使用した装置は図10に示される。図10において、この装置は、上方を開放した容器状の装置筐体53を有する。この筐体53の内部には、内チャンバ54がスペーサで浮いた状態に設けられている。さらにこの内チャンバ54の内部に、半導体ウェーハ51を回転可能に支持するウェーハステージ102が設け

弗酸に限らず、弗化アンモニウム水溶液もしくはフルオロ硅酸でも良い。この場合pHや濃度を調整することで弗酸を用いた場合と同等の効果が得られる。

【0031】

られている。このウェーハ51に薬液と純水とを切り換え供給するための供給ノズル56が、内チャンバ側壁の上方部分に設けられている。このノズル56からの薬液が、例えば、図10に示すように、ウェーハ51の表面に載ることになる。このように構成された筐体53には上蓋58が被せられる。この上蓋58は表面にサファイヤ窓59を有し、その内側には、吊下状態に低圧水銀灯55が取り付けられている。

【0037】より詳しくは、半導体ウェーハ51は回転および上下方向に運動可能なステージ52上に固定されており、サファイヤ窓59を介して低圧水銀灯55と対向している。本装置は、構造材としてのPTFE製筐体53で構成されており、その内側には石英製の内チャンバ54が挿入されており、上部サファイヤ窓59との間で密閉空間を形成するようになっている。固定ノズルである薬液/純水供給ノズル57からは図示しない切換バルブにより薬液もしくは純水が半導体ウェーハ51上に供給される。供給された薬液もしくは純水は、半導体ウェーハ51上に表面張力により塗布された状態を保つ(57)。また、本装置内は真空ポンプによる粗引きとガスの供給により、チャンバ内の雰囲気をも望みの成分に替え可能となっている。

【0038】酸化膜でパターンニングされた半導体ウェーハ51を図9に示したシーケンスで処理した。即ち、ウェーハ51をチャンバ内に搬入(S11)後、Arにてチャンバ内をガス置換した(S12)。その後、0.5%HFにてSi露出部の自然酸化膜を除去し(S13)、いったんウェーハ51を乾燥させた。その後、35%HClをウェーハ上に塗布し(S14)、紫外線を30分間照射した(S15)。その結果、図15に示すような、深さ約15nmの段差が得られた。この間、酸化膜は殆どエッチングされていないのがわかる。このエッチング面はエッチング前と同レベルのラフネスを示し、とくにチャンバ内雰囲気をO₂にした場合、そのラフネスは比較的良好という結果が得られた(図16)。

【0039】高温で処理されたウェーハ、特にエピタキシャルウェーハや水素アニールウェーハなどでは、表面に酸化膜が存在しない。このため、塗布時にウェーハの表面に金属が析出することが知られている。即ち、デバ

イス活性層となる表面近傍に高濃度の金属不純物が存在することになる。このような半導体ウェーハに対しては、第3発明の処理が有効で、平坦性を失わずに高濃度に偏析した不純物層を除去・洗浄が可能となる。さらにパーティクルの除去にも効果があるのもわかった(図17)。

【0040】HClによるエッチングの場合、7%のHClではエッチングの効果は殆ど期待できなかった。酸化膜とベアSiとの選択エッチング条件が厳しくない場合はHFを使用することが望ましい。

【0041】上述のパターニングされたサンプル、即ち、図9のステップS11で搬入した半導体ウェーハ51を、ステップS14において、HClに代えて0.5%HFあるいは0.05%HFを塗布して図9と同様な処理を行った。この場合、図9に示した③の処理(ステップ13)は不要である。0.5%HFを塗布した場合、20分間の紫外線照射処理で100nmの酸化膜パターンはすべてエッチングされてしまったが、より厚い酸化膜パターンの場合は、この0.5%HFを用いる方がエッチング速度の点で有利である。0.05%HFを塗布した場合には、その酸化膜は十分な厚さで残存していた。HF濃度を半分にしてもそのエッチング量は1/2程度であり、酸化膜とベアSiとの選択性は向上する。

【0042】当然のことながら、酸化膜などのパターンを有しないウェーハの場合には、より高濃度のHFを塗布して紫外線照射することで、より高いエッチング速度が得られる。ウェーハ表面に付着していたパーティクルも、リフトオフによりウェーハ表面より脱離する。このため、ウェーハ表面のパーティクル数の減少も観察された。処理後のウェーハは疎水性を示し、パーティクル等の付着しやすい状態にある。HF塗布・紫外線照射処理を連続して純水塗布・紫外線処理もしくはオゾン酸化することでパーティクルの付着は抑えられる。金属不純物も除去されている。

【0043】因みに、上記実施例では、低圧水銀灯105として、直径150mmの渦巻状のランプで、80mW/cm²の出力をもつものを用いたが、より高出力のものや、より短波長の光を出す光源を用いると、上記エッチングはより速やかに進行する。

【0044】図11は、上記のようなウェーハ処理に基づいて分析を行う装置である。図11において、この装置は、半導体ウェーハ31を固定状態に挟持する一対の筐体72、75を有する。筐体75にはサファイヤ窓76を介して筐体79が付設されている。N₂又はArガスで置換可能なこの筐体79の内部には、低圧水銀灯77が密閉されている。筐体75における半導体ウェーハ71とサファイヤ窓79によって区画される空間73には、供給バルブ74から薬液と純水とを選択的に供給充填可能となっている。この空間73中の薬液又は純水は

排液用バルブ78で外部に排出可能となっている。

【0045】このような構成の装置において、図12に示すシーケンスで処理を行った。従来例に示したように、これまでの弗硝酸系などの化学反応に因るエッチングでは、薬液の供給/排出時のタイムラグによりウェーハ面内でエッチングむらが生じてしまった。これに対し、この実施例では、紫外線ランプの点灯/消灯によりエッチング時間を制御でき、これにより、そのようなエッチングむらは生じなかった。なお、エッチング前に、表面に吸着している金属不純物やパーティクルを除去するため、短時間の薬液中での紫外線処理や図9のステップ13の従来の薬液洗浄を行ってもよい。

【0046】本実施例では、薬液としてHCl、HFを用いたが、密閉された空隙(73)に薬液を供給するため、その薬液量は僅少で済む。また、希釈した薬液(例えば0.05%HF)でも顕著なエッチングを示すことから、薬液自身の純度の影響も抑え易い。

【0047】また、空隙(73)中に薬液を介して半導体ウェーハとの間に電圧をかけることのできる電極を設けて、両者の間に電圧をかけつつ、上記紫外線照射を行うことにより、より高速でエッチングができる。

【0048】エッチング処理用の薬液はテフロンビカに移して加熱・濃縮することにより、AAS、ICP-MS等で定量/定性分析が可能となる。当然のことながら、より少量の薬液でエッチングをすれば、濃縮の必要はないし、濃縮も特に加熱の必要もない。また、この濃縮を、希HF処理したもののような疎水性ウェーハ上に滴下し蒸発乾固させることにより可能である。従来のエッチャントは蒸発・乾固中にウェーハが溶解されてしまうので特別な処理が必要である。ウェーハ上で蒸発・乾固したサンプルはそのまま全反射蛍光X線分析(TR-XRF)することが可能であり、簡便で高感度な定性・定量分析ができる。図18は上記分析法と従来法とを比較したものである。本発明によれば、とくに半導体ウェーハの最表面層の分解能を向上でき、かつ薬液自身の純度の影響を受けにくいことから高感度な分析ができたのがわかる。

【0049】以上述べてきた紫外線と酸性水溶液によるSiのエッチングのメカニズムは、光励起された酸化水溶液中の陰イオンとSiとの反応および紫外線照射により励起熱されたSi中のキャリアの上記反応への寄与と考えられる。純水の光分解は低圧水銀灯による紫外線(>184.9nm)では生じない。本処理に用いた薬液はHClとHFであったが、H₂O₂やHNO₃のような酸化性酸ではSiのエッチングは顕著でなく、例えばHClやHF中にこのようなH₂O₂やHNO₃を添加することは、光化学反応以外のSiのエッチング反応が生ずるため、制御性が悪化し好ましくない。HClやHF以外でも非酸化性の酸であれば同様なエッチングが期待できることは明白である。

【0050】以上詳述した実施例によれば、半導体ウェーハを酸性水溶液に浸した状態もしくはウェーハに酸性水溶液を塗布した状態で紫外線を照射することにより、半導体ウェーハがエッチングされ、これによって従来の洗浄法では2種類以上の洗浄を組み合わせなければできなかった、表面金属汚染とパーティクルの表面のラフネスを劣化させることなく同時に除去できる。また、エッチングに使用した酸水溶液を、必要に応じて濃縮し、元素分析をすることにより、半導体ウェーハの最表面層内の不純物元素を精度よく分析できる。

【0051】さらに、上記のような多くのエッチングを必要としない場合、以下の方法を適用できる。

【0052】この方法は、概略的には、弗素を含む水溶液もしくはガスにより半導体基板表面の酸化膜を除去後、連続して前記半導体表面に純水を供給し、その状態で前記半導体基板表面の純水を介して紫外線を照射する、というものである。

【0053】以下、この方法を図5～図8を用いて説明する。図5はこの一実施例のシーケンスを示すフローチャートであり、図6はこの方法の実施に使用する装置、図7はラフネス(Ra)の紫外線照射時間、図8はエッチング深さとラフネス(Ra)のHF濃度依存性を示す。

【0054】図6において、ここに示される装置は、内外を隔離するチャンバ37を有する。このチャンバ37内に、表面に純水34を塗布した状態の半導体基板35を回転可能に保持するステージ36が設けられている。このチャンバ37内には、その側壁に設けた薬液供給ノズル32及び純水供給ノズル33から薬液及び純水を供給可能としている。基板35と対向するチャンバ37外に低圧水銀灯(80mW/cm²)を設けている。

【0055】このような図6の構成の装置を用いて図5に示したシーケンスに従って以下に述べるように半導体基板をエッチングした。

【0056】ステージ36上に固定した直径150mmのシリコン半導体基板(以下、Siウェーハという)35の表面に0.5%の弗酸(以下HF)をノズル32より供給し、Siウェーハ35の表面の自然酸化膜をエッチングする(S1)。その後、上記HFを除去するためにステージ36を回転させてHFをふき飛ばす(S2)。次に、ノズル33よりSiウェーハ35上に純水を供給する(S3)。そのときの流量は0.2l/minとした。Siウェーハ35上には、表面張力により、厚みが2～4mmに、φ150Siウェーハでは約55ccに純水が塗布できる。そこで、ある程度の塗布ムラや供給ムラを考慮して、60ccの純水が供給されるように純水の供給時間を制御した。この場合、純水の供給量が多いとエッチング速度が減少してしまう現象がみられた。

【0057】純水がSiウェーハ35上に塗布された状

態で紫外線を10分間照射した(S4)。

【0058】この後、ステージ36の回転により、純水をふき飛ばし、スピン乾燥した(S5)。

【0059】その結果、約8nmのエッチングが認められ、なおかつ表面のラフネスは、処理前のラフネス以下に抑えることができた。また、エッチング深さを調べるために、厚さ100nmの熱酸化膜をパターニングしたSiウェーハを用いた。HF塗布工程での2分間と合わせて12分間の処理の間でも酸化膜はエッチングされずに残った。

【0060】エッチング量は、紫外線照射時間(図7)と塗布するHF濃度により変化する(図8)のがわかった。0.5%HFで自然酸化膜をエッチングした後、10分間流水洗してから紫外線照射した場合、エッチング量は、1/3以下に減少した。このことから、水洗により除去され易いSiに吸着しているFがエッチングに関係しているものと考えられる。純水の供給量が多いとエッチング速度が低下するのは、新たな純水の供給によりSi-F結合のSi-OH結合への置換が促進されるからと思われる。

【0061】このような方法でエッチングを行えば、Siウェーハ35の表面の平坦化を維持しつつ、少なくとも初期状態を維持しつつ、酸化膜をマスクとして選択的にエッチングが可能となる。

【0062】なお、この方法は上記実施例においては特に処理雰囲気について言及していないが、O₂雰囲気が不活性ガス(ArやN₂)雰囲気よりエッチング量、ラフネスとも良好な結果を示した。

【0063】また、以上にはHFによる前処理を0.5%HF水溶液で行った場合について述べたが、49%HF水溶液ではより速いエッチング速度が得られ、かつラフネスの向上もみられた(図8)。また、HFの代わりにNH₄Fを用いても同等の効果が得られた。

【0064】さらに、Siウェーハの自然酸化膜を除去するのに液体でなく、たとえばHF蒸気を用いても良い。この場合、熱酸化膜のパターンがすべてエッチングされる前に純水を塗布すれば良い。上記実施例の如く熱酸化膜厚が100nmあれば十分な選択性が得られる。さらにこの場合には自然酸化膜が溶解された表面には高濃度にFが吸着しているため、高速度のSiエッチング処理が可能となる(図8)。

【0065】また、処理後の表面を親水性にすることによって微粒子の付着等を防ぎたい場合が考えられる。このような場合には、所望の時間紫外線照射をしたのち、引き続きノズルより純水を供給しつつ紫外線照射処理をすれば、疎水性表面を気中に曝露させずに親水性表面を得ることも可能である。加えて、当然のことながら、紫外線による有機物の除去も可能である。

【0066】そこで、酸化膜耐圧、およびTDDDB評価を行ったところ、ゲート酸化直前に処理を行ったサンプ

ルでは良品率の向上が見られた。

【0067】以上述べたように、この方法によれば、HFによる前処理の後、連続して純水を塗布しつつ紫外線を照射するようにしたので、Fが吸着したSi表面でのみSiのエッチングが進行し、このために酸化膜の有無に応じてエッチングが選択的に行われ、かつラフネスが向上し、さらに金属不純物の除去も同時に行うことができる。

【0068】第3発明の実施例

第3発明の概要は次の通りである。即ち、粒状に粉碎した多結晶シリコンを水あるいは酸性水溶液中に浸し、その液を攪拌しながら紫外線照射することにより、多結晶シリコン中の金属不純物を低減させる。

【0069】この第3発明は次の原理によるものである。紫外線が照射されることによって、多結晶シリコン中に電子とホールペアが発生する。このとき多結晶シリコン中の金属はホールに電子を供給し再結合させる。金属が電子を放出することは自らが酸化されるということであり、金属はイオンとなって水あるいは酸性水溶液中に溶け出す。酸性水溶液中ならば溶け出したイオンは

【0070】次に、第3発明の実施例を説明する。

【0071】本発明の実施に使用する装置は図19に示される。この装置は、多結晶シリコン91と水溶液92を入れるための槽94と、槽94を載置する回転台95と、槽94の周囲に設けられている紫外線ランプ93を有する。

【0072】槽94に入れる多結晶シリコンは、粒径が小さい程表面積が大きいことから、効果があがる。本実施例では多結晶シリコンとして5mm以下の小片に粉碎

したものを用いている。この多結晶シリコン91の5kgを、1%の酸水溶液92の20kgとともに石英製の槽94に入れる。60回転/分の速さで回転台95を回転させながら紫外線ランプ93を照射する。低圧水銀の紫外線ランプ93は波長185、4、253、7mmに主ピークを有するものであり、槽94の周囲及び上部に照射可能に合計10本が設けられており、各ランプの出力は300Wである。この状態で30分処理し、その後酸水溶液92を抜き、純水ですすいだ後乾燥室素で多結晶シリコン91を乾燥させ、その多結晶シリコン91を単結晶育成用の原料として使用する。

【0073】次に、第2の実施例を説明する。この実施例の実施に使用される装置は図20に示される。この装置は、深さの浅い槽94Aに液体を供給する供給口96と排液口97が設けられているのが特徴である。供給口96からは純水と0.5%酸水溶液を別々に供給することができるようにになっている。第1実施例と同様に、5kgの多結晶シリコン91を槽94A内になるべく均一に置き、最初に0.5%酸水溶液92を3分間供給する。その後、純水を10分間供給する。このシーケンス中はランプ93によって紫外線を照射し続けている。このシーケンスを3回繰り返した後、液体の供給をやめ、乾燥室素で多結晶シリコン91を乾燥させ、多結晶シリコン91を単結晶育成用の原料として使用する。

【0074】この第4の発明の実施例を用いることにより、多結晶シリコン中の金属不純物を低減させることが可能となった。この多結晶シリコンを原料として製造したシリコン単結晶ウェーハ中の金属不純物を従来のものと比べると、

	Fe	Al
従 来	$3 \times 10^{10} \text{ atoms / cm}^3$	$5 \times 10^{11} \text{ atoms / cm}^3$
本発明	$4 \times 10^4 \text{ atoms / cm}^3$	$8 \times 10^{10} \text{ atoms / cm}^3$

となり、低減効果が明らかである。

【0075】

【発明の効果】第1発明によれば、酸化膜と半導体基板とを同等の速度でエッチングすることができ、よってこの方法をLOSOS法による素子分離後のゲート酸化膜形成を前の前処理に適用すれば、ゲート酸化膜の薄膜化を防ぐことができる。

【0076】第2発明によれば、1つのプロセスで半導体ウェーハ表面の金属汚染とパティクルを表面のラフネスを劣化させることなく同時に除去することができる。

【0077】第3発明によれば、多結晶シリコン中の不純物がイオンとなって水溶液中に流出し、不純物を取り除くことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1発明の実施に使用する装置の縦断面図。

【図2】その工程断面図。

【図3】MOSキャパシタの絶縁破壊測定後の酸化膜の破壊箇所を統計的に示した、従来例(A)と本発明の実施例(B)における比較マップ。

【図4】従来例の工程断面図。

【図5】第2発明の実施例のフローチャート。

【図6】それに使用する装置の縦断面図。

【図7】紫外線処理時間によるラフネス(Ra)の変化を示すグラフ。

【図8】HF濃度によるエッチング深さとラフネスの変化を示すグラフ。

【図9】1つ目の第2発明(ウェーハ処理)の処理シーケンス図

【図10】その実施に使用する装置の縦断面図

【図11】2つ目の第2発明（ウェーハの分析）の実施に使用する装置の縦断面図

【図12】その処理シーケンス図

【図13】3.5% HCl 塗布した場合の紫外線処理時間によるエッチング深さの変化を示すグラフ。

【図14】3.5% HCl 塗布した場合の紫外線処理時間によるエッチング深さの変化を示すグラフ。

【図15】図13に示したサンプルのAFMによる段差測定結果のグラフ。

【図16】AFM（原子間力顕微鏡）により得たサンプル表面の顕微鏡写真であり、電子顕微鏡と同様に、検出した電気信号を画像に変換することにより得た顕微鏡写真であり、O₂ 中での処理のラフネスを示す図面代用写真。

【図17】パーティクルの除去能力を示すグラフ。

【図18】表面層の分析比較例を示すグラフ。

【図19】第3発明の第1実施例を示す図。

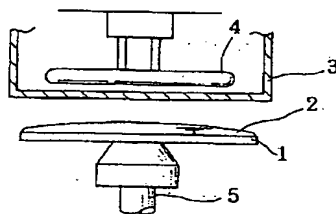
【図20】第3発明の第2実施例を示す図。

【符号の説明】

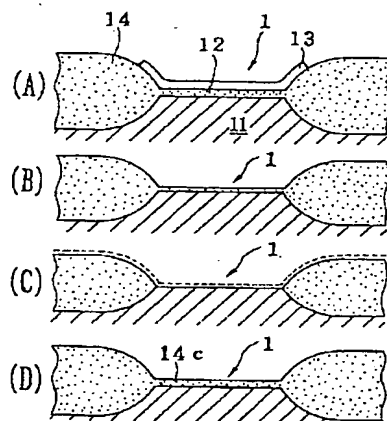
- 1, 11 Si 基板
- 2 塗布液
- 3 サファイア製ランプカバー
- 4 紫外線ランプ
- 5 基板支持ステージ
- 12 pad酸化膜
- 13 窒化膜

- 14 フィールド酸化膜
- 31 低圧水銀灯（紫外線ランプ）
- 32 薬液供給ノズル
- 33 純水供給ノズル
- 34 半導体基板上に塗布された純水
- 35 半導体基板
- 36 ステージ
- 37 チャンバ
- 51, 71 半導体ウェーハ
- 52 ウェーハステージ
- 53 装置筐体
- 54 内チャンバ
- 55, 77 低圧水銀灯
- 56 薬液/純水供給ノズル
- 57 薬液
- 58 上蓋
- 59, 76 サファイア窓
- 72, 75 ウェーハ固定用筐体
- 73 薬液もしくは純水
- 74 薬液/純水供給ノズル
- 78 排液用バルブ
- 91 多結晶シリコン
- 92 純水（あるいは酸水溶液）
- 93 紫外線ランプ
- 94 槽
- 95 回転台
- 96 液体供給口

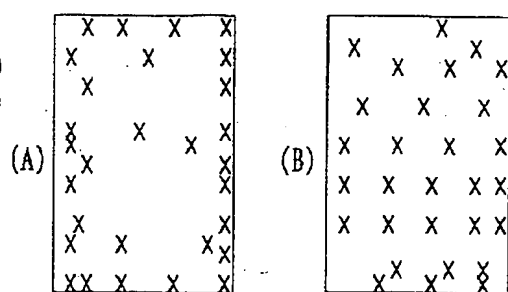
【図1】



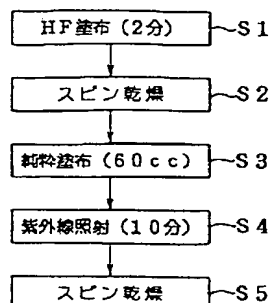
【図2】



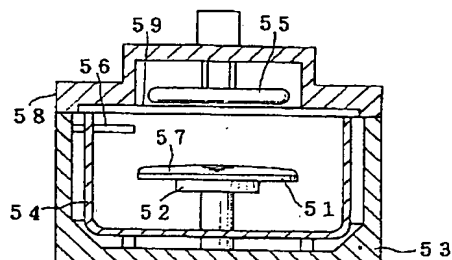
【図3】



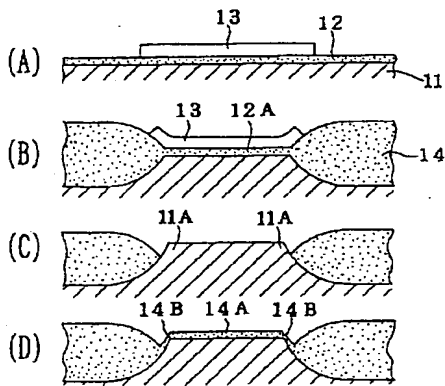
【図5】



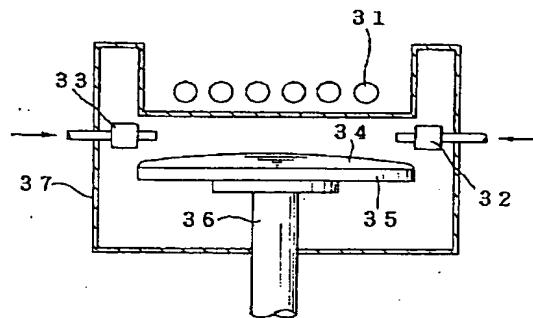
【図10】



【図4】

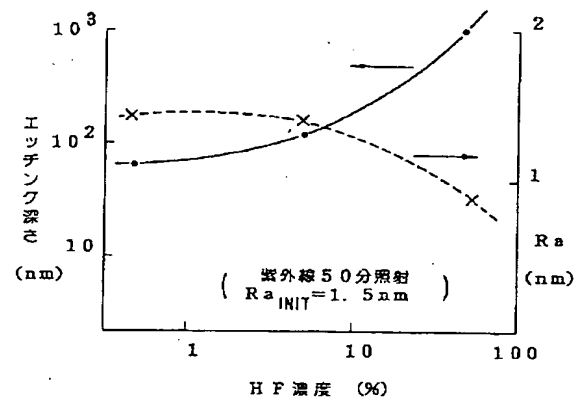


【図6】



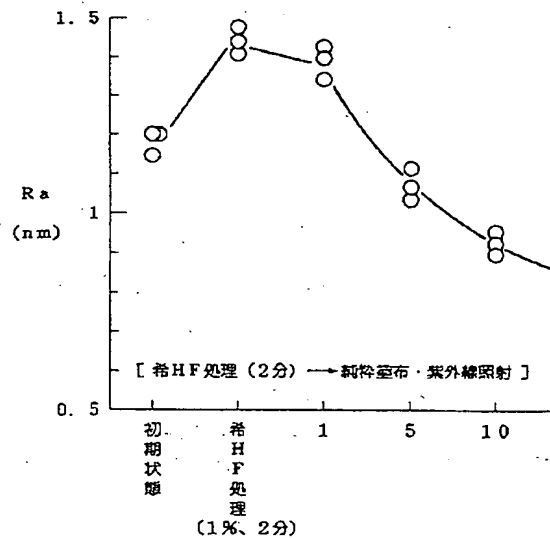
【図8】

HF濃度によるエッチング深さとラフネス (Ra) の変化

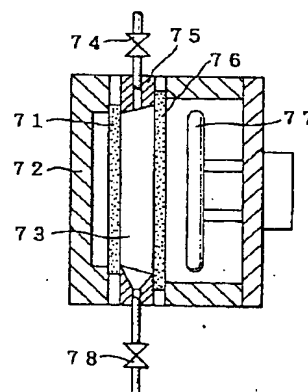


【図7】

紫外線処理時間によるラフネス (Ra) の変化

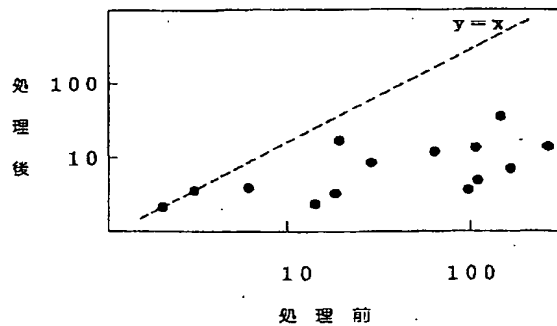


【図11】

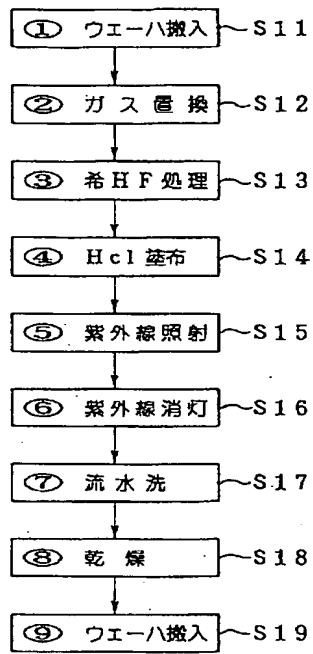


【図17】

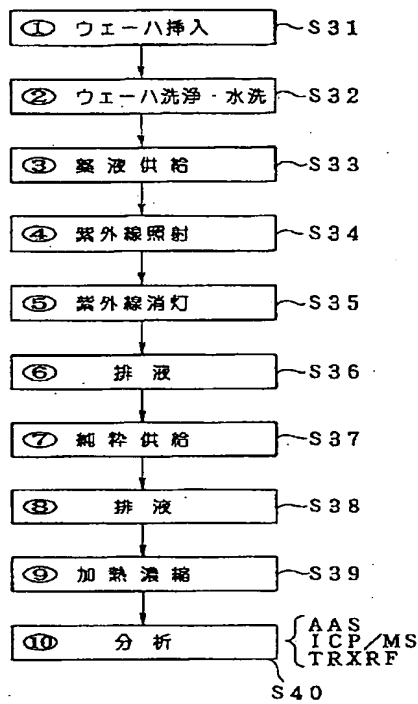
パークティルの減少



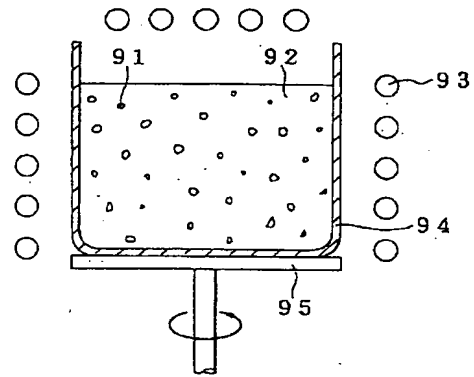
【図9】



【図12】

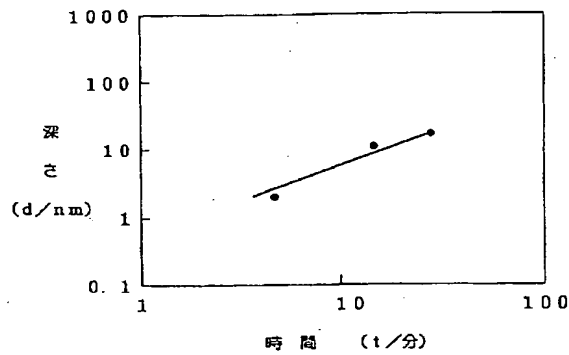


【図19】



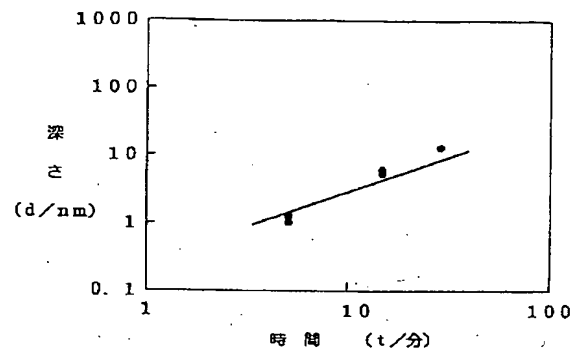
【図13】

シリコンエッチングの時間依存性
35%HCl-UV (Ar)

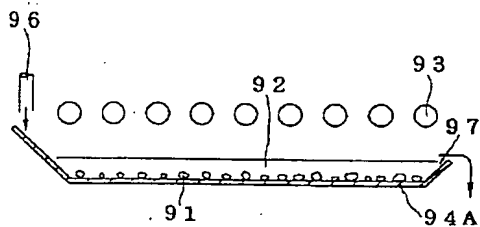


【図14】

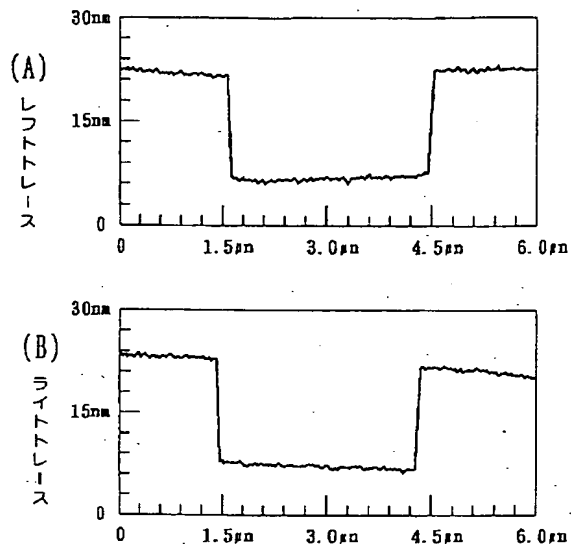
シリコンエッチングの時間依存性
35%HCl-UV (Ar)



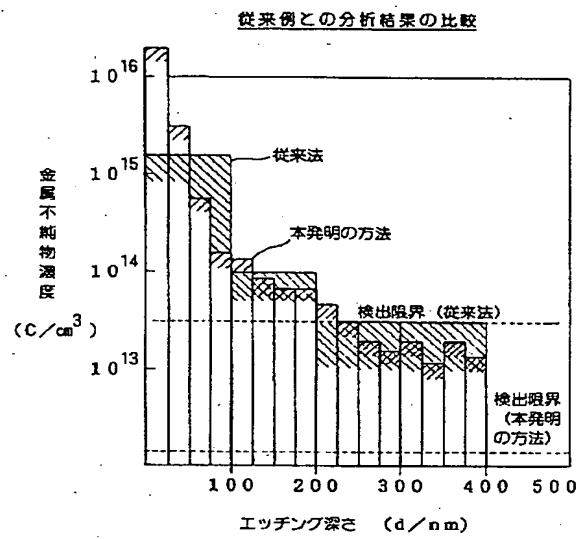
【図20】



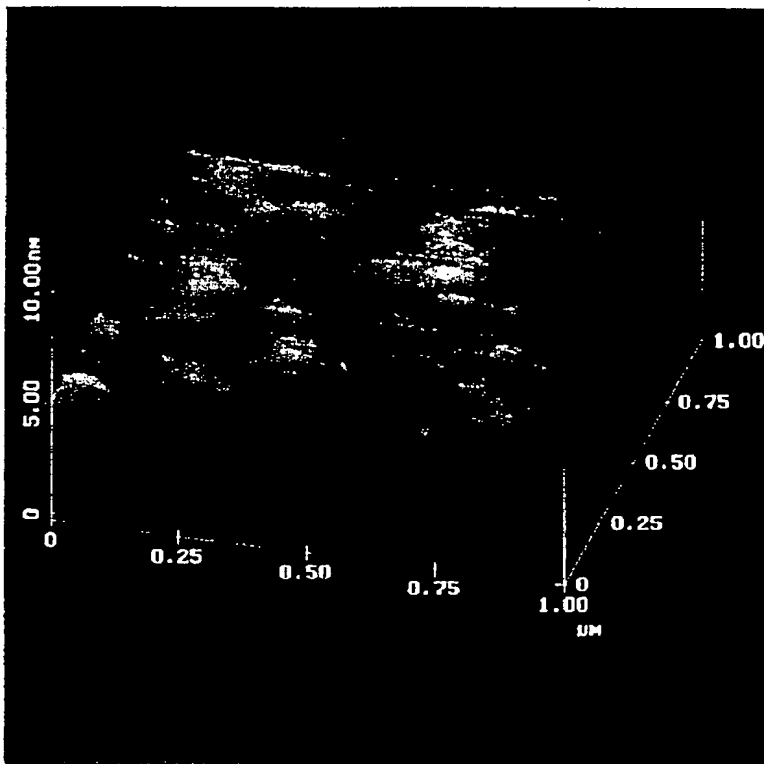
【図15】



【図18】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H O 1 L 21/306

B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~SKewed/SLANTED IMAGES~~
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.